



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 13 153 A 1**

⑤ Int. Cl.⁵:
C 09 K 3/10
D 06 M 15/693
D 04 H 13/00
F 16 J 15/10

⑳ Aktenzeichen: P 41 13 153.3
㉑ Anmeldetag: 23. 4. 91
㉒ Offenlegungstag: 29. 10. 92

DE 41 13 153 A 1

㉓ Anmelder:

Du Pont de Nemours International S.A., Le
Grand-Saconnex, Genf/Genève, CH

㉔ Vertreter:

von Kreisler, A., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.;
Werner, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Fues, J.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Böckmann gen. Dallmeyer,
G., Dipl.-Ing.; Hilleringmann, J., Dipl.-Ing.; Jönsson,
H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Meyers, H., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 5000 Köln

㉕ Erfinder:

Spiliadis, Stavros, Dr., Perroy, Waadt/Vaud, CH

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉖ Industriedichtung für den Einsatz mit Dampf

㉗ Dichtungen für den Einsatz mit Dampf werden zugänglich gemacht, die bei der Verwendung geringen Wasserverlust zeigen. Die Dichtungen sind Preßdichtungen, hergestellt mit Hilfe des konventionellen Kalanderverfahrens, wobei eine Mischfaserpulpe als organische Faserkomponente verwendet wird anstatt Asbest oder anderer organischer Fasern wie sie in herkömmlichen Dichtungen angetroffen werden. Die Fasermischung umfaßt (1) p-Polyamid-Pulpe und (2) wenigstens einen der Bestandteile (a) m-Polyamid-Wolle oder -Fibrille, und (b) Polytetrafluorethylen-Pulver.

DE 41 13 153 A 1

Beschreibung

Diese Erfindung bezieht sich auf Industriedichtungen für den Einsatz mit Dampf, insbesondere auf solche Dichtungen, die asbestfrei sind und mit Hilfe des Kalanderverfahrens unter Verwendung von organischen synthetischen Fasern, Füllstoffen und polymeren Bindemitteln hergestellt werden.

Aufgrund der Gefahren für die Gesundheit, die mit Asbestfasern verbunden sind, ist die industrielle Nachfrage nach para-Aramid-Pulpe, wie z. B. die im Handel erhältliche Poly(p-phenylenterephthalamid)-Pulpe, als Ersatz für Asbest ständig gestiegen. para-Aramid-Pulpe ist wegen ihrer hohen Temperaturbeständigkeit, Festigkeit und Verschleißfestigkeit ein guter Ersatzstoff.

para-Aramid-Pulpe läßt sich gemäß dem in EP 3 92 559-A2 beschriebenen Verfahren herstellen. Bei diesem Verfahren werden para-Aramid-Fäden mechanisch zu Pulpe verarbeitet, indem sie zunächst in kurze Fasern geschnitten und dann zu Pulpe verschliffen werden. Diese Pulpe wird dann verwendet zur Herstellung von Produkten wie Bremsbelägen, Dichtungen, Laminaten und Verbundstoffen. Einige Anwendungen für para-Aramid-Pulpe sind in Research Disclosure Journal No. 19 037 angeführt.

Herkömmliche Dichtungen sind verschiedener Art und finden vielerlei Verwendung. Im deutschen Patent DE 37 35 634 werden Weichdichtungen für Verbrennungsmotoren beschrieben, die mit Hilfe eines konventionellen Herstellungsverfahrens für Papier aus para-Aramid-Pulpe und anderen Materialien erzeugt werden. Andere in diesem deutschen Patent angegebene Patentzitate beschreiben andere Dichtungen für Verbrennungsmotoren wie z. B. Zylinderkopfdichtungen. Derartige, mit Hilfe des konventionellen Herstellungsverfahrens für Papier erzeugte Dichtungen sind nicht geeignet für den Einsatz mit Dampf, insbesondere bei Hochdruck-Dampfleitungen.

Die Verwendung von fluorierten Polymeren wie Polytetrafluorethylen (PTFE) in Dichtungen ist wohl bekannt. Man findet viele Zitate in der Patentliteratur, die die Verwendung von PTFE in verschiedenen Dichtungsmaterialien zeigen. Das US-Patent 47 92 594 offenbart die Verwendung in Dichtungen aus den beschriebenen Tetrafluorethylen-Copolymer-Pulvern.

Gemäß vorliegender Erfindung wird eine Industriedichtung für den Einsatz mit Dampf zugänglich gemacht, welche aus einem flexiblen Faservlies besteht, das mit Hilfe des Kalanderverfahrens mit organischen synthetischen Fasern, Füllstoffen und polymeren Bindemitteln hergestellt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Fasern in dem flexiblen Faservlies eine Mischung aus (1) p-Polyaramid-Pulpe und (2) wenigstens einem der Bestandteile (a) m-Polyaramid-Wolle oder -Fibrille, und (b) Polytetrafluorethylen-Pulver sind.

Die Zeichnung stellt eine Kurve in erweitertem Maßstab dar, die den Wasserverlust in Prozent als Funktion der Versuchsdauer in Tagen zeigt.

Die Dichtungen gemäß vorliegender Erfindung sind flexible Faservliese, hergestellt nach dem konventionellen Kalanderverfahren zur Erzeugung gepreßter Dichtungen, unter Verwendung von Kalandern, die der Fachwelt wohl bekannt sind. Die für diese flexiblen Faservliese verwendeten organischen Fasern umfassen eine Mischung aus (1) p-Polyaramid-Pulpe (fibrillierte Fasern unterschiedlicher Länge, im Durchschnitt gewöhnlich kürzer als 12 mm) und (2) wenigstens einen der Bestandteile (a) m-Polyaramid-Kurzfaser (gewöhnlich bezeichnet als Wolle oder Fibrille), und (b) Polytetrafluorethylen-Pulver. Im allgemeinen weist die Mischung von (1) zu (2) ein Gewichtsverhältnis im Bereich von 99 : 1 bis 50 : 50 auf, vorzugsweise ein Gewichtsverhältnis im Bereich von 99 : 1 bis 80 : 20. Es wurde überraschenderweise gefunden, daß bei Verwendung derartiger Mischungen zur Herstellung von Dichtungen mit Hilfe des Kalanderverfahrens der Wasserverlust durch die Dichtung sehr niedrig ist im Vergleich zu herkömmlichen Dichtungen, die mit diesem Verfahren aus Asbest und p-Polyaramid-Pulpe alleine hergestellt wurden.

para-Polyaramid-Pulpe und m-Polyaramid-Fasern sind wohl bekannt und sind im Handel unter den Warenzeichen KEVLAR® bzw. NOMEX® von E.I. du Pont de Nemours & Co. erhältlich. para-Polyaramid-Pulpe läßt sich wie in EP 3 92 559-A2 beschrieben herstellen. Vorzugsweise wird eine Kurzfaserpulpe der für diese Erfindung vorteilhaften Mischung hergestellt durch Wirbelluftschleifen wie in der US-Patentanmeldung Ser. No. 07/5 06 968, eingereicht am 27.02.1990 im Namen von Haines und Schuler (KB-3040), beschrieben. Eine Mischung aus p-Polyaramid und m-Polyaramid kann auch vor dem Zerkleinern hergestellt werden wie in EP 3 92 559-A2 beschrieben. Die fibrillierten Fasern in der Pulpe weisen im allgemeinen eine Länge von etwa 0,2 bis 8 mm auf, vorzugsweise von etwa 1 bis 3 mm.

Polytetrafluorethylen- (PTFE) -Pulver ist ein weißes rieselfähiges Pulver mit Submikron-Teilchengröße. Es ist ebenfalls im Handel erhältlich unter dem Warenzeichen TEFLON® von E.I. du Pont de Nemours & Co. Ein vorteilhaftes PTFE-Pulver weist eine Schüttdichte von 300–600 g/l auf, vorzugsweise von 500–550 g/l, eine durchschnittliche Verteilung der Teilchengröße bezogen auf das Volumen von 3–100 µm und eine Fließfähigkeit von 0,5–50 g/10 min. Das PTFE-Pulver wird im allgemeinen vor dem Zerkleinern mit p-Polyaramid-Pulpe gemischt.

Eine wie oben beschriebene Mischung aus organischen Fasern wird zu einem flexiblen Faservlies, wie es als Dichtung für den Einsatz mit Dampf vorteilhaft ist, durch Mischen mit anderen Materialien, von denen bekannt ist, daß sie für Dichtungen vorteilhaft sind, und Formen der Matte aus Fasern (Vlies) mit Hilfe des wohl bekannten Kalanderverfahrens. Dieses Verfahren läßt sich durchführen mit Hilfe irgendeiner für diesen Zweck im Handel erhältlichen Kalandriermaschinen.

Weitere für die Herstellung von Dichtungen vorteilhafte Materialien sind Füllstoffe (sowohl organische als auch anorganische Materialien), polymere Bindemittel und nach Belieben Bestandteile wie Antioxidantien, Färbemittel, Härter und dergleichen. Bis zu 10 Gew.-% zusätzlicher Fasern können eingebracht werden, z. B. anorganische Silicat-Fasern. Beispiele für anorganische Füllstoffe sind Talk, Bariumsulfat, Calciumcarbonat und Wollastonit. Beispiele für polymere Bindemittel sind bevorzugte Gummibindemittel, z. B. Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), natürlicher Kautschuk und Ethylen-Propylen-Dien-Monomer-

Kautschuke (EPDM).

Beispiele

Preßdichtungen wurden hergestellt (etwa 2 mm dick) unter Verwendung einer Mischung aus (1) 80 Gew.-% p-Polyaramid-Pulpe (KEVLAR® IF 356) mit einer Faserlänge von 1–3 mm und 20 Gew.-% m-Polyaramid-Kurzfaserwolle (3–6 mm), und (2) 80 Gew.-% p-Polyaramid-Pulpe wie oben und 20 Gew.-% PTFE-Pulver (TEFLON® MP 1000). Die Dichtungen wurden dann in einem Dampftest mit handelsüblichen Dichtungen aus Asbest und einer aus p-Polyaramid-Pulpe (KEVLAR® IF 356) alleine verglichen. Alle vier Dichtungen waren zusammengesetzt mit gleichen Bindemitteln, Füllstoffen und anderen Bestandteilen, so daß sich die ungefähre Zusammensetzung der Dichtungen wie folgt ergab:

15 Gew.-% Mischung (1), Mischung (2), Asbest oder p-Polyaramid-Pulpe.

15 Gew.-% NBR-Kautschuk als Bindemittel.

70 Gew.-% anorganische Füllstoffe (d. h., eine Mischung aus Talk, Kaolin und Silicat-Pulver).

Jede Zusammensetzung enthielt etwa 1 Gew.-% eines Vernetzungsmittels und eines Antioxidans. In der noch folgenden Tabelle I ist die Dichtung A Mischung (1), und Dichtung B ist Mischung (2); Dichtung C ist KEVLAR®-Pulpe alleine.

Dampftest:

Eine Dampfkammer aus rostfreiem Stahl mit einem Fassungsvermögen von 0,08 l, versehen mit einem Deckel aus rostfreiem Stahl mit 6 Meßschrauben, wird mit etwa 70 g Wasser gefüllt. Die zu untersuchende Dichtung wird zwischen die Flansche von Kammer und Deckel geschraubt, bis zu einem Drehmoment von 107,873 N·m (11 kg·m). Das ganze System wird in einen auf 240°C gehaltenen Luftofen gestellt und 3 h lang erhitzt, so daß sich ein vorbestimmter Innenwasserdruck von 3,2 MPa (32 bar) aufbaut. Das System wird aus dem Ofen genommen und drei Stunden lang auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Dieser Zyklus wird bis zu 40 Tage lang wiederholt. Am Ende eines Zyklus wird die Kammer gewogen, und der Wasserverlust wird gemessen nebst Wasserverlust am Ende der Testperiode, was dem Wasserverlust durch die Dichtung entspricht.

Der prozentuale Wasserverlust für jede Testdichtung (Durchschnitt aus 4 Tests) ist in Tabelle I gezeigt. Zusätzlich wurde der Wasserverlust in erweitertem Maßstab graphisch dargestellt, um den geringen Wasserverlust bei den erfindungsgemäßen Dichtungen (A und B) gegenüber handelsüblichen Dichtungen aus Asbest und KEVLAR®-Pulpe (C) demonstrieren zu können.

Tabelle I

	Gesamtwasserverlust (%) Tage							
	3	5	7	10	12	14	17	38
Probe Nr.								
A	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,86	0,60	1,20
B	0,61	0,72	0,72	0,78	0,78	1,04	1,15	1,61
C	2,7	4,3	6,0	8,1	9,6	11,2	13,3	27,6
Asbest	11,4	20,1	23,2	36,6	48,4	61,1	84,7	100

Patentansprüche

1. Industriedichtung für den Einsatz mit Dampf, welche aus einem flexiblen Faservlies besteht, das mit Hilfe des Kalanderverfahrens mit organischen synthetischen Fasern, Füllstoffen und polymeren Bindemitteln hergestellt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Fasern in dem flexiblen Faservlies eine Mischung aus (1) p-Polyaramid-Pulpe und (2) wenigstens einem der Bestandteile (a) m-Polyaramid-Wolle oder -Fibrille, und (b) Polytetrafluorethylen-Pulver sind.
2. Dichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von (1) zu (2) in der Mischung im Bereich von 99 : 1 bis 50 : 50 liegt.
3. Dichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus p-Polyaramid-Pulpe und m-Polyaramid-Fasern in Form kurzer Fasern im Gewichtsverhältnis von 99 : 1 bis 80 : 20 ist.
4. Dichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus p-Polyaramid-Pulpe und Polytetrafluorethylen-Pulver im Gewichtsverhältnis von 99 : 1 bis 80 : 20 ist.
5. Dichtung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das flexible Faservlies bis zu 10 Gew.-% zusätzliche Fasern enthält.
6. Dichtung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern in der Mischung eine Länge im Bereich von 0,2 bis 12 mm aufweisen.
7. Dichtung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das flexible Faservlies im wesentlichen besteht aus
 - a) 5–20 Gew.-% der Mischung organischer Fasern;
 - b) 60–85 Gew.-% wenigstens eines anorganischen Materials; und

c) 10 – 20 Gew.-% eines polymeren Kautschuk-Bindemittels.
8. Dichtung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung organischer Fasern durch Wirbelluftschleifen hergestellt wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —

Cyclischer Dichtungstest mit Dampf bei 240 °C
mit 107,873 N·m (11 kg·m) Schraubendrehmoment

